

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
19. September 2002 (19.09.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 02/072660 A1

(51) Internationale Patentklassifikation: C08G 61/12, H01B 1/12

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP02/02066

(22) Internationales Anmeldedatum:
27. Februar 2002 (27.02.2002)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
101-11790.6 12. März 2001 (12.03.2001) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BAYER AKTIENGESellschaft [DE/DE];
51368 Leverkusen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): JONAS, Friedrich [DE/DE]; Krugenofen 15; 52066 Aachen (DE). KIRCHMEYER, Stephan [DE/DE]; Ernst-Ludwig-Kirchner-Str. 45; 51375 Leverkusen (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: BAYER AKTIENGESellschaft; 51368 Leverkusen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Erklärung gemäß Regel 4.17:

hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, ein Patent zu beantragen und zu erhalten (Regel 4.17 Ziffer ii) für die folgenden Bestimmungsstaaten AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW, ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG)

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen, wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: NOVEL POLYTHIOPHENE DISPERSIONS

(54) Bezeichnung: NEUE POLYTHIOPHEN-DISPERSIONEN

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing dispersions or solutions that contain polythiophene⁺An⁻ ion complexes in organic solvents that are water-free or low in water. The invention is characterized in that at least one water-miscible organic solvent or water-miscible solvent mixture is added to an aqueous dispersion or solution that contains optionally substituted polythiophenes. The water is completely or partially removed and the resulting dispersion or solution is optionally diluted with organic solvents.

(57) Zusammenfassung: Verfahren zur Herstellung von Dispersionen oder Lösungen, enthaltend Ionenkomplexe Polythiophen⁺An⁻, in wasserfreien oder wasserarmen organischen Lösungsmitteln, dadurch gekennzeichnet, dass einer wässrigen Dispersion oder Lösung enthaltend gegebenenfalls substituierte Polythiophene mindestens ein wassermischbares organisches Lösungsmittel oder ein wassermischbares Lösungsmittelgemisch zugesetzt wird, das Wasser ganz oder teilweise entfernt wird und die resultierende Dispersion oder Lösung gegebenenfalls mit organischen Lösungsmitteln verdünnt wird.

WO 02/072660 A1

Neue Polythiophen-Dispersionen

Die Erfindung betrifft die Herstellung und Verwendung von Dispersionen oder
5 Lösungen, enthaltend gegebenenfalls substituierte Polythiophene in wasserfreien
oder wasserarmen organischen Lösungsmitteln.

Leitfähige Polymere auf der Basis von substituierten Thiophenen finden in der Tech-
nik zunehmend Verwendung beispielsweise bei der Durchkontaktierung von Leiter-
10 platten (EP-A 553671), der Antistatikausrüstung photographischer Filme und Kunst-
stoff-Formteilen (EP-A 440957) oder für Elektroden in Feststoffelektrolyt-Konden-
satoren (EP-A 340512). Für derartige Verwendungen werden dabei bevorzugt Dis-
persionen solcher π -konjugierten, polymeren Verbindungen eingesetzt.

15 Wässrige Dispersionen oder Lösungen von Ionenkomplexen Polythiophen⁺An⁻ haben
sich für solche Zwecke als besonders geeignet erwiesen, weil sie sowohl eine hohe
Stabilität besitzen als auch zu Beschichtungen mit einer ausgezeichneten Leitfähig-
keit führen.

20 Diese Ionenkomplexe Polythiophen⁺An⁻ können bestehen aus π -konjugierten
Polythiophenen, deren positive Ladungen über das gesamte Molekül delokalisiert
sind und Anionen von zum Beispiel organischen Polysäuren, die diese positiven
Ladungen ausgleichen.

25 Bei der oxidativen Polymerisation von substituierten 3,4-Alkylendioxy-thiophenen
mit Kaliumperoxodisulfat als Oxidationsmittel in Gegenwart von Polystyrolsulfon-
säure fallen gemäß EP-A 440957 Ionenkomplexe Polythiophen⁺An⁻ als wässrige
Dispersionen an, die aus 3,4-Poly-alkylendioxy-thiophenen und Anionen der
Polystyrolsulfonsäure bestehen. Diese Dispersionen können direkt für oben genannte

30 Zwecke eingesetzt werden.

Auch bei der oxidativen Polymerisation von substituierten 3,4-Alkylendioxy-thiophenen, die in der Alkyleneinheit durch Säuregruppen tragende Reste substituiert sind, entstehen Dispersionen oder Lösungen von Ionenkomplexen Polythiophen⁺An⁻, in denen jedoch die positiven Ladungen des konjugierten π -Systems durch die ebenfalls im Molekül selbst vorhandenen Säureanionen ausgeglichen werden.

Eine verbesserte Variante für die Herstellung solcher wässrigen Dispersionen oder Lösungen stellt der Einsatz von Ionenaustauschern zur Entfernung des anorganischen Salzgehalts oder eines Teils davon, der überwiegend aus der chemischen Oxidation stammt, dar (DE-A 19 627 071). Durch diesen Entsalzungsschritt wird die Bildung von Trübungen und Inhomogenitäten beispielsweise bei der Herstellung von dünnen Antistatiksichten vermieden und es entstehen hochtransparente, klare Schichten.

Es hat sich jedoch herausgestellt, dass trotz der guten Eigenschaften wässriger Dispersionen oder Lösungen für einige Anwendungen die im Vergleich zu Wasser unterschiedliche Benetzungsfähigkeit und das differenzierte Trocknungsverhalten organischer Lösungsmittel von Vorteil beispielsweise für das Aufbringen leitfähiger Schichten auf das Trägermaterial ist.

Die einfache Trocknung oder destillative Entfernung des Wassers aus oben genannten Dispersionen oder Lösungen führt zu Pulvern, die durch Zusatz organischer Lösungsmittel nicht auf einfache Weise redispergiert werden können.

Aus EP-A 203 438 sind in organischen Lösungsmitteln dispergierte, Polymere aus substituierten Thiophenen bekannt. Der Nachteil des dort beschriebenen Verfahrens ist jedoch die Herstellung der Polythiophene aus substituierten 2,5-Dihalogenthio-phenen mit Hilfe von Magnesium in Gegenwart eines Nickelkatalysators. Eine solche Reaktionsführung ist in größerem Maßstab nicht praktikabel und der Gehalt an krebserzeugendem und allergenem Nickel verbietet die Verwendung der Lösung ohne vorherige aufwändige Aufarbeitungsschritte.

Auch in EP-A 253 994 ist eine Herstellungsmethode für Lösungen oder Dispersionen von Ionenkomplexen Polythiophen⁺An⁻, bestehend aus Polythiophenen und Anionen der dort verwendeten Leitsalze, in organischen Lösungsmitteln beschrieben. In diesen Fällen findet die Polymerisation der monomeren Thiophene durch chemische Oxidation bereits im organischen Lösungsmittel statt. Bei diesem Verfahren fällt das gewünschte Produkt jedoch aus der Reaktionslösung aus und ist daher beispielsweise für die Herstellung transparenter Filme nicht mehr verwendbar.

3,4-Poly-alkylendioxy-thiophene enthaltende Dispersionen können gemäß EP-A 440 957 ebenfalls direkt in organischen Lösungsmitteln hergestellt werden, allerdings verbleibt in solchen Fällen der anorganische Salzgehalt, der überwiegend aus der chemischen Oxidation stammt, in Lösung, was zu oben genannten unerwünschten Effekten bei der Herstellung von Beschichtungen führen kann.

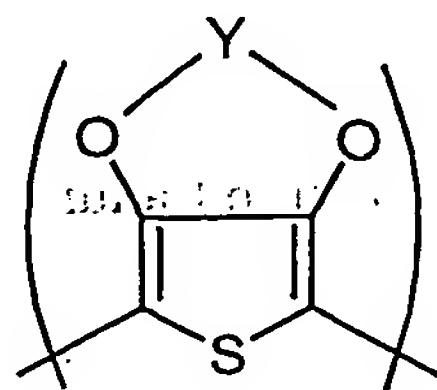
Es bestand daher das Bedürfnis einen Weg zu finden, die hervorragenden Leitfähigkeits- und Beschichtungseigenschaften der ganz oder teilweise entsalzten, wässrigen Dispersionen oder Lösungen der Ionenkomplexe Polythiophen⁺An⁻ mit den vielfältig variablen Benetzungs- und Trocknungseigenschaften organischer Lösungsmittel zu verknüpfen.

Es wurde nun ein Verfahren zur Herstellung von Dispersionen oder Lösungen, enthaltend gegebenenfalls substituierte Polythiophene in organischen Lösungsmitteln gefunden, das dadurch gekennzeichnet ist, dass

- 1) ein mit Wasser mischbares, organisches Lösungsmittel oder ein mit Wasser mischbares Lösungsmittelgemisch einer wässrigen Dispersion oder Lösung enthaltend gegebenenfalls substituierte Polythiophene zugegeben und
- 2) das Wasser wenigstens zum Teil aus den resultierenden Mischungen entfernt und

3) gegebenenfalls mit organischen Lösungsmitteln verdünnt wird.

Für Schritt 1) sind dabei Dispersionen oder Lösungen, enthaltend Ionenkomplexe Polythiophen⁺An⁻ bevorzugt, wobei Polythiophen⁺ für Polymere steht, welche wenigstens zum Teil positiv geladene wiederkehrende Einheiten der Formel (I) enthalten,



in der

Y $-(CH_2)_m-CR^1R^2(CH_2)_n-$ oder einen gegebenenfalls substituierten 1,2-C₃-C₈-Cycloalkylenrest bedeutet und

R¹ und R² unabhängig voneinander für Wasserstoff, Hydroxymethyl, einen gegebenenfalls substituierten C₁-C₂₀-Alkylrest oder einen gegebenenfalls substituierten C₆-C₁₄-Arylrest stehen, und

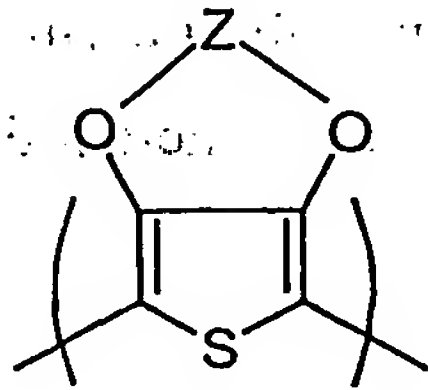
m, n gleich oder verschieden eine ganze Zahl von 0 bis 3 sind und wobei

An⁻ für ein Anion einer organischen Polysäure steht,

oder wobei

- 5 -

Polythiophen⁺An⁻ für Polymere steht, die wiederkehrende Einheiten der Formel (II) enthalten,



5

in der wenigstens teilweise die Thiophenringe eine positive Ladung tragen und

in der

10

Z $-(CH_2)_m-CR^3R^4(CH_2)_n-$,

R³ Wasserstoff oder $-(CH_2)_s-O-(CH_2)_p-SO_3^-M^+$

R⁴ $-(CH_2)_s-O-(CH_2)_p-SO_3^-M^+$

M⁺ ein Kation

s eine ganze Zahl von 0 bis 10

15

p eine ganze Zahl von 1 bis 18 bedeuten.

Die Polythiophene der Formeln (I) und (II) liegen in polykationischer Form vor. Die positiven Ladungen sind über das gesamte Molekül delokalisiert und sind deshalb in den Formeln nicht wiedergegeben.

20

M⁺ kann in Formel (II) nicht nur beispielsweise für Metallionen, Protonen und gegebenenfalls substituierte Ammoniumionen stehen, sondern bevorzugt beispielsweise auch für eine kationische Einheit des Polythiophens. Ebenfalls bevorzugt sind Alkalimetallionen und Ammoniumionen sowie Protonen.

25

Für Schritt 1) sind dabei Dispersionen oder Lösungen von Ionenkomplexen Polythiophen⁺An⁻ besonders bevorzugt, wobei Polythiophen⁺ für Polymere steht, welche

wenigstens zum Teil positiv geladene wiederkehrende Einheiten der Formel (I) enthalten, in der

Y für $-(CH_2)_m-CR^1R^2(CH_2)_n-$ oder einen 1,2-Cyclohexylen-Rest steht

R¹ und R² unabhängig voneinander Wasserstoff, Hydroxymethyl, C₁-C₈-Alkyl, Phenyl,

m, n gleich oder verschieden: 0 oder 1 bedeutet,

und wobei

An⁻ für Anionen von Polyacrylsäuren, Polyvinylsulfonsäuren, Polystyrolsulfonsäuren, Mischungen davon oder Copolymerisaten der zugrundeliegenden Monomeren oder Copolymerisaten mit säurefreien Monomeren steht, m:

oder wobei Polythiophen⁺An⁻ für Polymere steht, die wiederkehrende Einheiten der Formel (II) enthalten, in der die Thiophenringe wenigstens zum Teil eine positive Ladung tragen und in der

$$\text{Z} \quad -(\text{CH}_2)_m-\text{CR}^1\text{R}^2(\text{CH}_2)_n-, \quad (1.2.1.1)$$

R³ Wasserstoff

$$\text{R}^4 = \text{---}(\text{CH}_2)_s\text{---O---}(\text{CH}_2)_p\text{---SO}_3^-\text{M}^+$$

m, n gleich oder verschieden eine ganze Zahl von 0 bis 30

25 M^{+} ein Kation

s 0, 1 oder 2

p 4 oder 5 bedeuten.

Ganz besonders bevorzugt sind Dispersionen oder Lösungen von Ionenkomplexen $\text{Polythiophen}^+\text{An}^-$, wobei Polythiophen^+ für Polymere steht, welche wenigstens zum Teil positiv geladene, wiederkehrende Einheiten der Formel (I) enthalten, in der

- 7 -

Y für einen 1,2-Ethylen-Rest,

und wobei An^- für Anionen von Polystyrolsulfonsäuren stehen,

5

oder in denen Polythiophen $^+\text{An}^-$ für Polymere steht, die wiederkehrende Einheiten

der Formel (II) enthalten, in der die Thiophenringe wenigstens zum Teil eine positive

10 Ladung tragen und in der

Z $-(\text{CH}_2)_m-\text{CR}^3\text{R}^4(\text{CH}_2)_n-$,

mit R^3 Wasserstoff und höchstens ein Methyl- oder Ethylrest,

mit R^4 $-(\text{CH}_2)_s-\text{O}^-(\text{CH}_2)_p-\text{SO}_3^-\text{M}^+$ mit s von 0 bis 4 und p von 0 bis 4,

15 m 0 oder 1 und n 0 oder 1

n 0 oder 1

mit M^+ ein Kation, das von einem anionischen Gruppenrest des Polymeren gebildet wird,

s 0 oder 1 und p 0 oder 1 und

p 4

20

bedeuten.

In diesem ersten Schritt kann die zugesetzte Menge des wassermischbaren Lösungsmittels oder des wassermischbaren organischen Lösungsmittelgemisches zum Beispiel zwischen 5 und 1000 Gew.-% bezogen auf die eingesetzte wässrige Dispersion oder Lösungen des Ionenkomplexes betragen.

25

Geeignete Lösungsmittel sind dabei beispielsweise und ohne Anspruch auf Vollständigkeit:

30

Amidische Lösungsmittel wie beispielsweise Formamid, N-Methylacetamid, N,N-Dimethylacetamid, N-Methylpyrrolidon, N-Methylcaprolactam, N-Methylformamid.

Alkohole und Ether wie zum Beispiel Ethylenglycol, Glycerin, Ethylenglycoldimethylether, Ethylenglycolmonomethylether, Ethylenglycolmonobutylether oder Dioxan.

Wasserlösliche Lösungsmittelgemische, die aus für sich allein wassermischbaren Lösungsmitteln und für sich allein nicht wassermischbaren Lösungsmitteln bestehen, sind ebenfalls umfasst.

Die Lösungsmittel können einzeln oder als Gemisch oder einzeln oder als Gemisch zusammen mit Zuckeralkoholen wie zum Beispiel Sorbit oder Mannit zugesetzt werden.

Bevorzugt sind amidische Lösungsmittel und Lösungsmittel, die einen Siedepunkt von über 100°C bei Normaldruck besitzen und wassermischbare Lösungsmittel oder wassermischbare Lösungsmittelgemische, die mit Wasser ein Azeotrop bilden.

Schritt 2) kann beispielsweise durch Membranverfahren wie zum Beispiel die Ultrafiltration oder durch Destillation erfolgen. Die Destillation ist hierbei bevorzugt und kann zum Beispiel bei einer Temperatur von 0 bis 200°C, bevorzugt bei 20 bis 100°C durchgeführt werden. Als Druck für die Destillation kann Normaldruck oder verminderter Druck gewählt werden. Verminderter Druck bis hinab zu 0,001 mbar ist dabei bevorzugt.

Gegebenenfalls kann Schritt 3) durchgeführt werden. Die zur Verdünnung eingesetzten Lösungsmittel können die in Schritt 1) beschriebenen Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemische sein.

Darüber hinaus sind beispielsweise geeignet:

- Aliphatische Alkohole wie zum Beispiel Methanol, Ethanol, n-Propanol, iso-Propanol, n-Butanol, iso-Butanol, tert.-Butanol, Amylalkohol, iso-Amylalkohol, Neopentylalkohol,
- 5 aliphatische Ketone wie beispielsweise Aceton, Methylethylketon, Methylisobutylketon, Methyl-tert.-butylketon,
- Ether wie zum Beispiel Tetrahydrofuran, Methyl-tert.-butylether,
- 10 Ester aliphatischer und aromatischer Carbonsäuren wie zum Beispiel Essigsäureethylester, Essigsäurebutylester, Glycolmonomethyletheracetat, Phtalsäurebutylester,
- aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe wie Pentan, Hexan, Cyclohexan, Octan, iso-Octan, Decan, Toluol, o-Xylol, m-Xylol, p-Xylol.
- 15 Die Lösungsmittel können allein oder als Gemisch zur Verdünnung eingesetzt werden.
- Auf erfindungsgemäße Weise werden Dispersionen von Ionenkomplexen erhalten, die einen Wassergehalt von 0 bis 20 Gew.-%, bevorzugt zwischen 0 und 5 Gew.-% aufweisen.
- 20 Der Gehalt der Ionenkomplexe in den Dispersionen kann zwischen 0,01 und 20 Gew.-%, bevorzugt zwischen 0,2 und 5 Gew.-% betragen.
- 25 Die erfindungsgemäß hergestellten Dispersionen von Ionenkomplexen können zum Beispiel verwendet werden für die Herstellung von wiederaufladbaren Batterien, lichtemittierenden Dioden, Sensoren, elektrochromen Scheiben, Beschichtungen von Kopiertrommeln, Kathodenstrahlröhren, elektrisch leitfähigen und antistatischen Beschichtungen auf Kunststoff-Folien und Kunststoff-Formteilen oder auf fotografischen Materialien.
- 30

Weiterhin können die erfindungsgemäßen Dispersionen oder Lösungen zur Datenspeicherung, optischen Signalumwandlung, Unterdrückung elektromagnetischer Störungen (EMI) und Sonnenenergieumwandlung verwendet werden.

5

Darüberhinaus beispielsweise für die Herstellung von Feststoffelektrolyten in Feststoffkondensatoren, von Elektrolumineszenzanzeigen und von transparenten Elektroden zum Beispiel in Touch Screens.

10

Die Herstellung von Beschichtungen kann nach bekannten Verfahren wie beispielsweise Sprühen, Tiefdruck, Offsetdruck, Vorhanggießen, Aufschleudern (spin-coating), Auftrag über Antragswalzen, Streichen und Tauchen erfolgen.

15

Den erfindungsgemäß hergestellten Dispersionen können gegebenenfalls weiterhin Bindemittel und/oder Vernetzer wie zum Beispiel Polyurethane oder deren Dispersionen, Polyacrylate, Polyolefindispersionen und Epoxisilane, wie beispielsweise 3-Glycidoxypropyl-trialkoxysilane, zugesetzt werden.

20

Zur Erhöhung der Kratzfestigkeit von Beschichtungen können den erfindungsgemäßen Dispersionen darüber hinaus Silanhydrolysate zum Beispiel auf der Basis von Tetraethoxysilan zugesetzt werden (siehe u.a. EP-A 825 219).

Beispiele

Beispiel 1

- 5 Herstellung einer wässrigen Suspension eines Ionenkomplexes $\text{Polythiopen}^+\text{An}^-$
- 20 g freie Polystyrolsulfonsäure (M_n ca. 40'000), 21,4 g Kaliumperoxodisulfat und 50 mg Eisen(III)-sulfat wurden unter Rühren in 2 000 ml Wasser vorgelegt. Unter Rühren wurden 8,0 g 3,4-Ethylendioxythiophen zugegeben. Die Lösung wurde 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurden 100 g Anionenaustauscher (Handelsprodukt Bayer AG Lewatit MP 62) und 100 g Kationenaustauscher (Handelsprodukt Bayer AG Lewatit S 100), beide wasserfeucht, zugegeben und 8 Stunden gerührt.
- 15 Die Ionenaustauscher wurden durch Filtration entfernt. Es wurde eine gebrauchsfertige Lösung mit einem Feststoffgehalt von ca. 1,2 Gew.-% erhalten.

Beispiel 2

- 20 In einem 500 ml Dreihalskolben mit Rührer und Innenthermometer wurden 100 g der nach Beispiel 1 hergestellten Lösung vorgelegt. Unter Rühren wurden in 15 Minuten 200 g Dimethylacetamid zugegeben und anschließend bei 40°C und 18 mbar Druck 122 g eines Gemisches von Wasser und Dimethylacetamid abdestilliert.

- 25 Die Lösung hatte einen Wassergehalt von 3,9 % (bestimmt nach Karl Fischer) und einen Feststoffgehalt von 0,8 % (bestimmt durch 12-stündige Trocknung bei 140°C).

- Zur Herstellung von Beschichtungen wurden je 10 g der Lösung mit den in der Tabelle angegebenen Mengen Ethanol verdünnt. Anschließend wurden die Lösungen mit einem Spiralraker in einer Nassfilmdicke von 24 µm auf Polyesterfolien aufgerakelt und 15 Minuten bei 60°C getrocknet und die Oberflächenwiderstände bestimmt.
- 30

Die gemessenen Werte sind in der Tabelle zusammengefasst. In allen Fällen wurden leitfähige, transparente, klare Beschichtungen erhalten.

Versuch-Nr.	Ethanol [g]	Oberflächenwiderstand [Ω/\square]
1	5	4200
2	10	$68 \cdot 10^3$
3	50	$895 \cdot 10^3$
4	100	$3,6 \cdot 10^7$

5 Beispiel 3

In einem 500 ml Dreihalskolben mit Rührer und Innenthermometer wurden 70 g der nach Beispiel 1 hergestellten Lösung vorgelegt. Unter Rühren wurden in 10 Minuten 130 g N-Methylpyrrolidon zugegeben und anschließend bei 20°C und 8 mbar Druck 67 g eines Gemisches von Wasser und N-Methylpyrrolidon abdestilliert.

Zur Herstellung von Beschichtungen wurde die Lösung mit einem Spiralraket in einer Nassfilmdicke von 24 μm auf Polyesterfolien aufgerakelt und 12 h bei 40 bzw. 100°C getrocknet und die Oberflächenwiderstände bestimmt. Die gemessenen Werte sind in der Tabelle zusammengefasst. In beiden Fällen wurden leitfähige, transparente, klare Beschichtungen erhalten.

Versuch-Nr.	Trockentemperatur [°C]	Oberflächenwiderstand [Ω/\square]
1	40	$1,8 \cdot 10^3$
2	100	$7,8 \cdot 10^3$

Patentansprüche

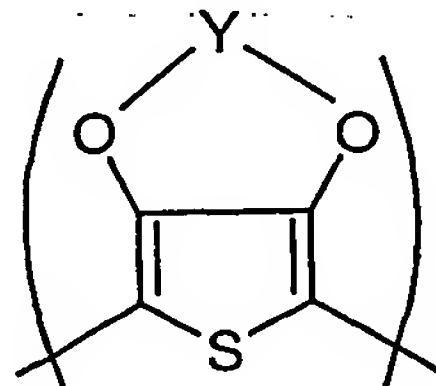
1. Verfahren zur Herstellung von Dispersionen oder Lösungen, enthaltend gegebenenfalls substituierte Polythiophene in organischen Lösungsmitteln, dadurch gekennzeichnet, dass

a) ein mit Wasser mischbares, organisches Lösungsmittel oder ein mit Wasser mischbares Lösungsmittelgemisch einer wässrigen Dispersion oder Lösung enthaltend gegebenenfalls substituierte Polythiophene zugegeben und

b) das Wasser wenigstens zum Teil aus den resultierenden Mischungen entfernt wird.

2. Verfahren zur Herstellung von Dispersionen oder Lösungen, enthaltend Ionenkomplexe $\text{Polythiophen}^+\text{An}^-$, in organischen Lösungsmitteln, dadurch gekennzeichnet, dass

a) ein mit Wasser mischbares organisches Lösungsmittel oder ein mit Wasser mischbares (organisches) Lösungsmittelgemisch einer wässrigen Dispersion oder Lösung von Ionenkomplexen $\text{Polythiophen}^+\text{An}^-$ zugegeben wird, wobei Polythiophen^+ für Polymere steht, welche wenigstens zum Teil positiv geladene wiederkehrende Einheiten der Formel (I) enthalten,



in der

- 14 -

Y $-(CH_2)_m-CR^1R^2(CH_2)_n-$ oder einen gegebenenfalls substituierten 1,2-C₃-C₈-Cycloalkylenrest bedeutet und

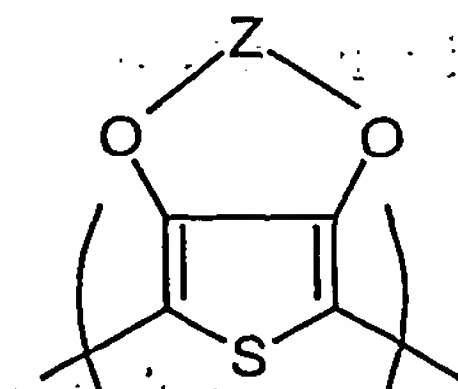
5 R^1 und R^2 unabhängig voneinander für Wasserstoff, Hydroxymethyl, einen gegebenenfalls substituierten C₁-C₂₀-Alkylrest oder einen gegebenenfalls substituierten C₆-C₁₄-Arylrest stehen,

und

10 m, n gleich oder verschieden eine ganze Zahl von 0 bis 3 sind und wobei

15 An^- für ein Anion einer organischen Polysäure steht, oder wobei

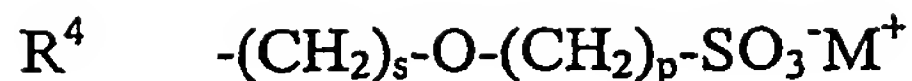
20 $Polythiophen^+An^-$ für Polymere steht, die wiederkehrende Einheiten der Formel (II) enthalten, in der die Thiophenringe wenigstens zum Teil eine positive Ladung tragen.



25 und in der

Z $-(CH_2)_m-CR^3R^4(CH_2)_n-$,

R^3 Wasserstoff oder $-(CH_2)_5-O-(CH_2)_p-SO_3^-M^+$



- 5 m, n eine ganze Zahl von 0 bis 3
 M^+ ein Kation
 s eine ganze Zahl von 0 bis 10
 p eine ganze Zahl von 1 bis 18 bedeuten
 und

b) Wasser aus den resultierenden Mischungen entfernt wird.

- 10 3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, dass die erhaltene Dispersion oder Lösung anschließend an Schritt b) mit einem organischen Lösungsmittel oder einem Gemisch aus organischen Lösungsmitteln verdünnt wird.

- 15 4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die für Schritt a) eingesetzten, wässrigen Dispersionen oder Lösungen Ionenkomplexe Polythiophen⁺An⁻ enthalten, wobei Polythiophen⁺ für Polymere steht, die wenigstens zum Teil positiv geladene, wiederkehrende Einheiten der Formel (I) enthalten, in der

20 Y für $-(CH_2)_m-CR^1R^2(CH_2)_n-$ oder einen 1,2-Cyclohexylen-Rest und

R^1 und R^2 unabhängig voneinander für Wasserstoff, Hydroxymethyl, C₁-C₈-Alkyl, Phenyl stehen und,

25 m, n gleich oder verschieden für 0 oder 1 stehen

und wobei

- 30 An⁻ für Anionen von Polyacrylsäuren, Polyvinylsulfonsäuren, Polystyrolsulfonsäuren, Mischungen davon oder Copolymerisaten der zugrunde-

Monomeren oder Copolymerisaten mit säurefreien Monomeren steht, das für die Herstellung von Polymeren nach dem Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die für

den Schritt a) eingesetzten, wässrigen Dispersionen oder Lösungen Ionenkomplexe Polythiophen⁺An⁻ enthalten, wobei Polythiophen⁺An⁻ für Polymere steht, die wiederkehrende Einheiten der Formel (II) enthalten, in der die Thiophenringe wenigstens zum Teil eine positive Ladung tragen und in der

5 Schritt a) eingesetzten, wässrigen Dispersionen oder Lösungen Ionenkomplexe Polythiophen⁺An⁻ enthalten, wobei Polythiophen⁺An⁻ für Polymere steht, die wiederkehrende Einheiten der Formel (II) enthalten, in der die Thiophenringe wenigstens zum Teil eine positive Ladung tragen und in der

10 Z $-(CH_2)_m-CR^1R^2(CH_2)_n-$
 R³ Wasserstoff
 R⁴ $-(CH_2)_s-O-(CH_2)_p-SO_3^-M^+$
 m, n eine ganze Zahl von 0 bis 3
 M⁺ ein Kation

15 s 0, 1 oder 2

bedeuten. Die Zahlen 4 oder 5 bedeuten, dass die Thiophenringe wenigstens zum Teil eine positive Ladung tragen und in der

die Thiophenringe wenigstens zum Teil eine positive Ladung tragen und in der

6. das Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die für

20 Schritt a) eingesetzten, wässrigen Dispersionen oder Lösungen Ionenkomplexe Polythiophen⁺An⁻ enthalten, wobei Polythiophen⁺ für Polymere steht, die wenigstens zum Teil positiv geladene, wiederkehrende Einheiten der Formel (I) enthalten, in der die Thiophenringe wenigstens zum Teil eine positive Ladung tragen und in der

in der die Thiophenringe wenigstens zum Teil eine positive Ladung tragen und in der

25 Y für einen 1,2-Ethylen-Rest steht, und wobei

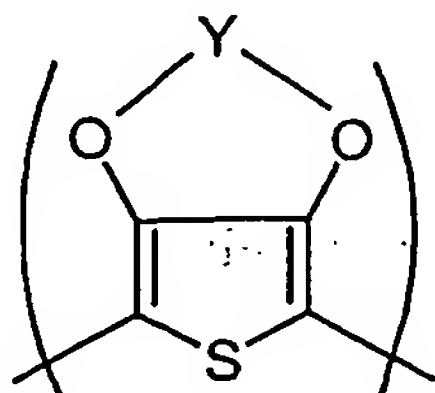
Y für einen 1,2-Ethylen-Rest steht, und wobei

und wobei

30 An⁻ für Anionen von Polystyrolsulfonsäuren steht.

7. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die für Schritt a) eingesetzten, wässrigen Dispersionen oder Lösungen Ionenkomplexe Polythiophen⁺An⁻ enthalten, wobei Polythiophen⁺An⁻ für Polymere steht, die wiederkehrende Einheiten der Formel (II) enthalten, in der die Thio-
 5 phenringe wenigstens zum Teil eine positive Ladung tragen und in der
- $$\text{Z} = \text{---}(\text{CH}_2)_m\text{---CR}^3\text{R}^4(\text{CH}_2)_n\text{---}$$
- mit R^3 für Wasserstoff, R^4 für $-(\text{CH}_2)_s\text{---O---}(\text{CH}_2)_p\text{---SO}_3\text{M}^+$
- 10 m 1
 n 0 oder 1
 M⁺ ein Kation
 s 0 oder 1
 p 4 bedeuten.

8. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass als Edukt wässrige Dispersionen oder Lösungen von Ionenkomplexen Polythiophen⁺An⁻ verwendet werden, die ganz oder teilweise vom anorganischen Salzgehalt befreit wurden.
9. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Entfernung des Wassers in Schritt b) durch Destillation erfolgt.
10. Dispersionen oder Lösungen von Ionenkomplexen Polythiophen⁺An⁻, wobei Polythiophen⁺ für Polymere steht, die wenigstens zum Teil positiv geladene wiederkehrende Einheiten der Formel (I) enthalten,



- 18 -

in der

Y $-(CH_2)_m-CR^1R^2(CH_2)_n-$ oder einen gegebenenfalls substituierten 1,2-C₃-C₈-Cycloalkylenrest bedeutet und

R¹ und R² unabhängig voneinander für Wasserstoff, Hydroxymethyl, einen gegebenenfalls substituierten C₁-C₂₀-Alkylrest oder einen gegebenenfalls substituierten C₆-C₁₄-Arylrest stehen,

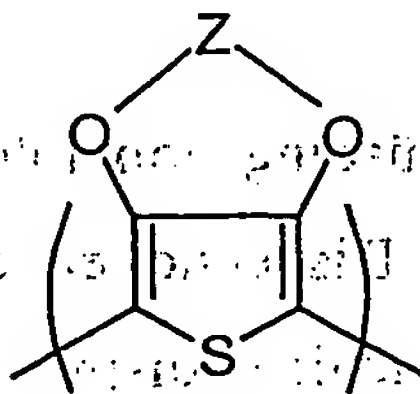
10 m, n gleich oder verschieden eine ganze Zahl von 0 bis 3 sind

15 An⁻ und wobei An⁻ für Anionen organischer Polysäuren steht,

in wasserarmen oder wasserfreien organischen Lösungsmitteln.

20 11. Dispersionen oder Lösungen Ionenkomplexen Polythiophen⁺An⁻, wobei Polythiophen⁺An⁻ für Polymere steht, die wiederkehrende Einheiten der Formel (II) enthalten; in der die Thiophenringe wenigstens zum Teil eine positive Ladung tragen und in der

25



Z $-(CH_2)_m-CR^3R^4(CH_2)_n-$

- 19 -

R^3 Wasserstoff oder $-(CH_2)_s-O-(CH_2)_p-SO_3^-M^+$

R^4 $-(CH_2)_s-O-(CH_2)_p-SO_3^-M^+$

m, n eine ganze Zahl von 0 bis 3

M^+ ein Kation

5 s eine ganze Zahl von 0 bis 10

p eine ganze Zahl von 1 bis 18 bedeuten,

in wasserarmen oder wasserfreien organischen Lösungsmitteln.

in wasserarmen oder wasserfreien organischen Lösungsmitteln.

in wasserarmen oder wasserfreien organischen Lösungsmitteln.

10 12. Dispersionen oder Lösungen von Ionenkomplexen Polythiophen⁺An⁻ nach den Ansprüchen 10 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass der anorganische Salzgehalt weniger als 40 % der Menge beträgt, die ursprünglich für die oxidative Polymerisation der Monomere eingesetzt wurde.

15 13. Dispersionen oder Lösungen von Ionenkomplexen Polythiophen⁺An⁻ nach den Ansprüchen 10 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass der Wassergehalt zwischen 0 und 5 Gew.-% beträgt.

20 14. Verfahren zur Leitfähigkeitsausrüstung von Substraten, dadurch gekennzeichnet, dass man Dispersionen oder Lösungen von Ionenkomplexen Polythiophen⁺An⁻ gemäß den Ansprüchen 10 bis 13 einsetzt.

25 15. Verfahren zur Antistatik-Ausrüstung von Substraten, dadurch gekennzeichnet, dass man Dispersionen oder Lösungen von Ionenkomplexen Polythiophen⁺An⁻ gemäß den Ansprüchen 10 bis 13 einsetzt.

16. Verfahren zur antistatischen Ausrüstung von photographischem Material, dadurch gekennzeichnet, dass man Dispersionen oder Lösungen von Ionenkomplexen Polythiophen⁺An⁻ gemäß den Ansprüchen 10 bis 13 einsetzt.

17. Verfahren zur Herstellung von Feststoffelektrolyten in Feststoffkondensatoren, dadurch gekennzeichnet, dass man Dispersionen oder Lösungen von Ionenkomplexen $\text{Polythiophen}^+\text{An}^-$ gemäß den Ansprüchen 10 bis 13 einsetzt.

5 18. Verfahren zur Herstellung von elektrolumineszierenden Anordnungen, dadurch gekennzeichnet, dass man Dispersionen oder Lösungen von Ionenkomplexen $\text{Polythiophen}^+\text{An}^-$ gemäß den Ansprüchen 10 bis 13 einsetzt.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 02/02066

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 7 C08G61/12 H01B1/12

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08G H01B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 0 440 957 A (BAYER AG) 14 August 1991 (1991-08-14) cited in the application page 2, line 33 -page 3, line 18; examples 4,5	1-10, 14-16
Y	EP 0 340 512 A (BAYER AG) 8 November 1989 (1989-11-08) cited in the application page 2, line 22 - line 34 page 3, line 11 - line 20; example 1	10,12
Y	WO 98 01909 A (QUINTENS DIRK ;WEHRMANN ROLF (DE); BAYER AG (DE); JONAS FRIEDRICH) 15 January 1998 (1998-01-15) page 4, line 1 -page 7, line 18; example 1	1-10,12, 14-16
	--- -/-	



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

30 July 2002

Date of mailing of the international search report

07/08/2002

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Marsitzky, D

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 02/02066

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 1 081 548 A (EASTMAN KODAK CO) 7 March 2001 (2001-03-07) page 7, line 46 - page 8, line 16; claims 1-3, 7-9; example 1	10, 12, 14-16
E	WO 02 42352 A (GEHRMANN DIETRICH ; WESSLING BERNHARD (DE); BAYER AG (DE); KIRCHMEY) 30 May 2002 (2002-05-30) page 6, line 18 - page 8, line 30 page 11, line 19 - line 31	1-16
P, X	WO 02 00759 A (AGFA GEVAERT) 3 January 2002 (2002-01-03) page 7, line 32 - line 36 page 18, line 11 - line 24	1-4, 6, 8, 10, 12-16

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 02/02066

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0440957	A	14-08-1991	DE 4100202 A1	14-08-1991
			DE 59010247 D1	02-05-1996
			EP 0440957 A2	14-08-1991
			JP 2636968 B2	06-08-1997
			JP 7090060 A	04-04-1995
			US 5300575 A	05-04-1994
EP 0340512	A	08-11-1989	DE 3814730 A1	09-11-1989
			AT 96245 T	15-11-1993
			DE 58905934 D1	25-11-1993
			EP 0340512 A2	08-11-1989
			JP 2015611 A	19-01-1990
			JP 3040113 B2	08-05-2000
			US 4910645 A	20-03-1990
WO 9801909	A	15-01-1998	DE 19627071 A1	08-01-1998
			AU 3539697 A	02-02-1998
			CA 2259563 A1	15-01-1998
			WO 9801909 A1	15-01-1998
			EP 0909464 A1	21-04-1999
			JP 2000514590 T	31-10-2000
			TW 381407 B	01-02-2000
			US 6376105 B1	23-04-2002
EP 1081548	A	07-03-2001	EP 1081548 A1	07-03-2001
WO 0242352	A	30-05-2002	DE 10058118 A1	29-05-2002
			WO 0242352 A2	30-05-2002
WO 0200759	A	03-01-2002	AU 6908401 A	08-01-2002
			WO 0200759 A1	03-01-2002
			US 2002016440 A1	07-02-2002

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C08G61/12 H01B1/12

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08G H01B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	EP 0 440 957 A (BAYER AG) 14. August 1991 (1991-08-14) in der Anmeldung erwähnt Seite 2, Zeile 33 - Seite 3, Zeile 18; Beispiele 4,5	1-10, 14-16
Y	EP 0 340 512 A (BAYER AG) 8. November 1989 (1989-11-08) in der Anmeldung erwähnt Seite 2, Zeile 22 - Zeile 34 Seite 3, Zeile 11 - Zeile 20; Beispiel 1	10,12
Y	WO 98 01909 A (QUINTENS DIRK ; WEHRMANN ROLF (DE); BAYER AG (DE); JONAS FRIEDRICH) 15. Januar 1998 (1998-01-15) Seite 4, Zeile 1 - Seite 7, Zeile 18; Beispiel 1	1-10,12, 14-16

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

& Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

30. Juli 2002

Absendedatum des Internationalen Recherchenberichts

07/08/2002

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Marsitzky, D

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 1 081 548 A (EASTMAN KODAK CO) 7. März 2001 (2001-03-07) Seite 7, Zeile 46 - Seite 8, Zeile 16; Ansprüche 1-3, 7-9; Beispiel 1	10, 12; 14-16
E	WO 02 42352 A (GEHRMANN DIETRICH; WESSLING BERNHARD (DE); BAYER AG (DE); KIRCHMEY) 30. Mai 2002 (2002-05-30) Seite 6, Zeile 18 - Seite 8, Zeile 30 Seite 11, Zeile 19 - Zeile 31	1-16
P, X	WO 02 00759 A (AGFA GEVAERT) 3. Januar 2002 (2002-01-03) Seite 7, Zeile 32 - Zeile 36 Seite 18, Zeile 11 - Zeile 24	1-4, 6, 8, 10, 12-16

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/02066

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0440957	A	14-08-1991	DE 4100202 A1 14-08-1991
			DE 59010247 D1 02-05-1996
			EP 0440957 A2 14-08-1991
			JP 2636968 B2 06-08-1997
			JP 7090060 A 04-04-1995
			US 5300575 A 05-04-1994
EP 0340512	A	08-11-1989	DE 3814730 A1 09-11-1989
			AT 96245 T 15-11-1993
			DE 58905934 D1 25-11-1993
			EP 0340512 A2 08-11-1989
			JP 2015611 A 19-01-1990
			JP 3040113 B2 08-05-2000
			US 4910645 A 20-03-1990
WO 9801909	A	15-01-1998	DE 19627071 A1 08-01-1998
			AU 3539697 A 02-02-1998
			CA 2259563 A1 15-01-1998
			WO 9801909 A1 15-01-1998
			EP 0909464 A1 21-04-1999
			JP 2000514590 T 31-10-2000
			TW 381407 B 01-02-2000
			US 6376105 B1 23-04-2002
EP 1081548	A	07-03-2001	EP 1081548 A1 07-03-2001
WO 0242352	A	30-05-2002	DE 10058118 A1 29-05-2002
			WO 0242352 A2 30-05-2002
WO 0200759	A	03-01-2002	AU 6908401 A 08-01-2002
			WO 0200759 A1 03-01-2002
			US 2002016440 A1 07-02-2002